

**WEST**

Generate Collection

Print

**Search Results - Record(s) 1 through 1 of 1 returned.**☐ 1. Document ID: JP 57167462 A JP 89035955 B

L1: Entry 1 of 1

File: DWPI

Oct 15, 1982

DERWENT-ACC-NO: 1982-00970J

DERWENT-WEEK: 198247

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Dyeing cellulosic fibre deep blue - using diazo dye contg.  
beta-sulphate-ethyl sulphonyl gp. and mono:chloro or-fluoro tri:azinyl gp.

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

SUMITOMO CHEM CO LTD

SUMO

PRIORITY-DATA: 1981JP-0052626 (April 7, 1981)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO        | PUB-DATE         | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|---------------|------------------|----------|-------|----------|
| JP 57167462 A | October 15, 1982 |          | 010   |          |
| JP 89035955 B | July 27, 1989    |          | 000   |          |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO       | APPL-DATE     | APPL-NO        | DESCRIPTOR |
|--------------|---------------|----------------|------------|
| JP 57167462A | April 7, 1981 | 1981JP-0052626 |            |

INT-CL (IPC): C09B 62/51; D06P 1/38; D06P 3/66

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 57167462A

BASIC-ABSTRACT:

Cellulosic fibre is dyed with diazo dye contg. a beta-sulphate-ethylsulpho- nyl gp. and a monochloro- or monofluoro-triazinyl gp. as reactive gps. and is of formula (I) in the form of the free acid. (R is H or 1-4C alkyl; Y is F or Cl; ring A is a benzene or naphthalene ring opt. substd; X is a residual gp. of 1-amino-8-hydroxynaphthalene mono- or di-sulphonic acid; Z is -SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, -SO<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OSO<sub>3</sub>H, -SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> or -N(R<sub>1</sub>)SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>H (R<sub>1</sub> is H, methyl or ethyl).

The dye is prepd. e.g. by coupling (1) diazonium cpd. derived from metaphenylene diamine disulphonic acid, amine and 2,4,6-trihalogeno-s-tri- azine and (2) diazonium cpd. derived from alkyl amine cpd. with (3) 1-amino-8-hydroxy naphthalene mono-or di-sulphonic acid.

The cellulosic fibres are pref. cotton, linen, viscose rayon, viscose staple fibre, etc.

Cellulosic fibre is dyed deep blue in colour with good fastness to chlorine, light and perspiration.

TITLE-TERMS: DYE CELLULOSIC FIBRE DEEP BLUE DIAZO DYE CONTAIN BETA SULPHATE ETHYL SULPHONYL GROUP MONO CHLORO FLUORO TRI AZINYL GROUP

DERWENT-CLASS: A11 A60 E21 F06

CPI-CODES: A03-A05A; A08-E03A; A11-A01B; A12-S05N; E21-D01; E21-D09; F03-F;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M4 \*01\*

Fragmentation Code

|      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| B615 | B701 | B713 | B720 | B815 | B831 | C316 | F012 | F014 | F016 |
| F580 | G001 | G002 | G010 | G017 | G020 | G021 | G022 | G023 | G029 |
| G111 | G112 | G221 | G299 | H1   | H100 | H102 | H141 | H4   | H401 |
| H441 | H6   | H601 | H602 | H608 | H621 | H681 | H713 | H721 | H8   |
| K0   | K353 | K4   | K421 | K431 | K499 | K5   | K534 | K599 | L910 |
| M1   | M122 | M123 | M124 | M129 | M143 | M145 | M149 | M210 | M211 |
| M212 | M271 | M273 | M280 | M281 | M312 | M320 | M321 | M332 | M342 |
| M362 | M383 | M391 | M411 | M413 | M510 | M521 | M533 | M540 | M781 |
| M903 | R023 | W003 | W033 | W034 | W114 | W123 | W131 | W221 | W241 |
| W251 | W261 | W321 | W327 | W336 | W521 | W541 |      |      |      |

UNLINKED-RING-INDEX-NUMBERS: 00212

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0033 0034 0035 0037 0204 0206 0211 0228 1982 2199 2207 2208 2322 2528 2572

Multipunch Codes: 013 03& 075 228 250 252 253 265 273 305 335 360 364 366 42- 481 483 532 536 546 724

| Full | Title | Citation | Front | Review | Classification | Date | Reference | Sequences | Attachments | Claims | KMC |
|------|-------|----------|-------|--------|----------------|------|-----------|-----------|-------------|--------|-----|
| Draw | Desc  | Image    |       |        |                |      |           |           |             |        |     |

Generate Collection

Print

Terms

Documents

jp-57167462-\$.did.

1

Display Format: FULL Change Format

[Previous Page](#)

[Next Page](#)

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-167462

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
D 06 P 1/38

識別記号

庁内整理番号  
6859-4H

⑭ 公開 昭和57年(1982)10月15日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑮ セルローズ系繊維の染色法

豊中市曾根東町2丁目11番8-404

⑯ 特 願 昭56-52626

⑰ 出 願 昭56(1981)4月7日

⑱ 発 明 者 尾村隆  
芦屋市楠ノ木町15-10302号

⑲ 発 明 者 角南正樹

⑳ 発 明 者 手塚康男

茨木市舟木町7番3号

㉑ 出 願 人 住友化学工業株式会社  
大阪市東区北浜5丁目15番地

㉒ 代 理 人 弁理士 木村勝哉

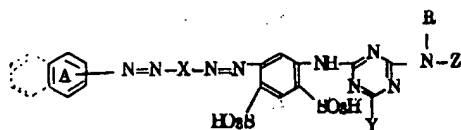
明 細 書

1. 発明の名称

セルローズ系繊維の染色法

2. 特許請求の範囲

遊離形の形で下記一般式



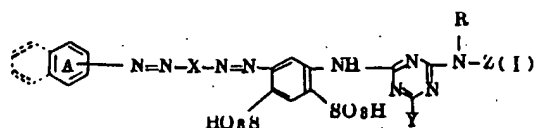
(式中、Rは水素原子またはC1～4のアルキル基、Yは弗素原子または塩素原子、環Aは他に置換基を有していてもよいベンゼン環またはナフタレン環、Xは1-アミノ-8-ヒドロキシナフタレンモノまたはジスルホン酸残基を表わす。Zは式  $-SO_2C_6H_4-$ 、 $-SO_2CH=CH_2$ 、 $-SO_2CH_2CH_2OSO_3H$ 、 $-SO_2CH_2CH_2OPO_3H_2$  または  $-N(R_1)SO_2CH_2-C_6H_4OSO_3H$  の基(ここでR<sub>1</sub>は水素原子、メチル基またはエチル基を表わす)を有し、

かつ他に置換基を有していてもよいベンゼン環またはナフタレン環残基を表わす。)で示される染料を用いることを特徴とするセルローズ系繊維の染色法。

8. 発明の詳細な説明

本発明はセルローズ系繊維を濃青色に染色する方法に関する。

更に詳しくは本発明は遊離形の形で下記一般式(I)



(式中、Rは水素原子またはC1～4のアルキル基、Yは弗素原子または塩素原子、環Aは他に置換基を有していてもよいベンゼン環またはナフタレン環、Xは1-アミノ-8-ヒドロキシナフタレンモノまたはジスルホン酸残基を表わす。Zは式  $-SO_2C_6H_4-$

$\text{H}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv$ 、 $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}_2$  または  $-\text{N}(\text{R}_1)\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$  の基（ここで  $\text{R}_1$  または水素原子、メチル基またはエチル基を表わす）を有し、かつ他に置換基を有していてもよいベンゼン環またはナフタリン環残基を表わす。）で示される染料を用いることを特徴とするセルローズ系繊維の染色法である。

ベンゼン又はナフタレン系のジアゾニウム化合物 2 モルと 1-アミノ-8-ナフトールスルホン酸類 1 モルとをカップリングすることにより繊維材料上に緑から青色の色相を与える水溶性染料が得られることは既に知られている。そして該染料のうち、モノハロゲントリアジニル基を有する染料は反応染料としてよく知られている。しかしこれらの反応染料は、一般に染色温度に高温を要し、また吸尽染色適性に欠けるため捺染用に使われるにすぎず、更に、得られた染色物の熱安定性が低いという欠点を有しているため、実用的

には決して充分とは言えなかった。

一方、 $\beta$ -スルファートエチルスルホン基を有する染料がいわゆるビニルスルホン型反応染料として繊維材料の染色に適用されることは公知である。しかし、 $\beta$ -スルファートエチルスルホン基を有するアゾ系の濃青色反応染料による染色物は、一般に塩染堅牢度が低く、水道水に含まれる塩素による退色現象がしばしば問題となっている。

このようなことから、本発明者らは特に塩染堅牢度がすぐれており、さらに十分な耐光堅牢度、汗日光堅牢度をかねそなえた濃青色のビニルスルホン型反応染料を求めて鋭意検討を行なった結果、前記一般式 (I) で示される染料、すなわち、反応基として  $\beta$ -スルファートエチルスルホン基と、モノクロルまたはモノフルオロトリアジニル基を有するジスアゾ染料がこれらの条件に合致する濃青色の染色物を与えることを見出した。

また、本発明の染料は、前記のようなモノ

クロルまたはモノフルオロトリアジニル基を有する反応性染料の欠点をも解消できることを見出した。

本発明において、セルローズ系繊維としてはたとえば木綿、麻、ビスコース人絹、ビスコースフ等の天然あるいは再生セルローズ繊維をあげることができる。

本発明染料の染色は酸結合剤、例えば苛性ソーダ、炭酸ナトリウム、燐酸塩、珪酸塩又は炭酸水素ナトリウムを用いて行う。染色方法は、繊維の性質、及び物理的形狀によって選択でき、たとえば吸尽法、捺染法又は連続染色法を採用できる。

吸尽法の場合、炭酸ナトリウム、第三燐酸ナトリウム、苛性ソーダ等の酸結合剤の存在下に芒硝又は食塩を加えた染浴で比較的低い温度で行われる。捺染法の場合、例えばアルギン酸ナトリウム又は澱粉エーテルのような糊料又は乳化糊料及び炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、苛性ソーダ、第三燐酸ナト

リウム、トリクロル酢酸ナトリウム又は相当するカリウムもしくはアルカリ土類化合物のようなアルカリ性又はアルカリを放出する薬剤とともに、所望によっては、例えば尿素のような通常の捺染助剤又は分散剤の添加のもとに繊維上に施し、乾燥し、そして特に水蒸気の存在下で熱処理に付すことにより染色できる。

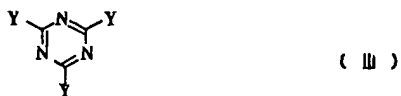
連続染色法の場合、例えば炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、苛性ソーダ、珪酸ソーダ、第三燐酸ソーダ又は相当するカリウムもしくはアルカリ土類化合物のようなアルカリ性薬剤を単独あるいは併用し、場合によっては芒硝又は食塩を加えて、所望によってはアルギン酸ソーダのような通常のマイグレーション防止剤、あるいは尿素などの溶解助剤又は浸透剤の添加のもとに繊維上に施し、熱処理に付すことにより染色できる。

本発明の染料は、例えば次のようにして製造することができる。メタフェニレンジアミ

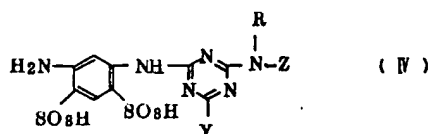
ンジスルホン酸と、一般式(II)



(式中、R、Zは前記の意味を有する)  
で示されるアミンを、一般式(III)



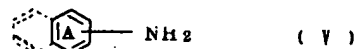
(式中、Yは前記の意味を有する)  
で表わされる2、4、6-トリハロゲノ-  
-トリアジンと任意の順序で組合わせて、遊  
離酸の形で一般式(IV)



(式中、Z、R、Yは前記の意味を有する)

アミノベンゼン-8-β-ホスファトエチル  
スルホン、1-アミノ-4-メチルベンゼン  
-8-β-スルファトエチルスルホン、1-  
アミノベンゼン-8-β-クロルエチルスル  
ホン、1-アミノ-4-メトキシベンゼン-  
8-β-スルファトエチルスルホン、1-ア  
ミノベンゼン-4-β-スルファトエチルス  
ルホン-2-スルホン酸、1-アミノベンゼ  
ン-5-β-スルファトエチルスルホン-2  
-スルホン酸、1-アミノベンゼン-5-β  
-スルファトエチルスルホン-2、4-ジス  
ルホン酸、1-アミノナフタリン-4-β-  
スルファトエチルスルホン、~~1-アミノ-2~~  
~~-5-ジメトキシベンゼン-1-アミノ-2~~  
~~、5-ジメトキシベンゼン-4-β-スル~~  
~~ファトエチルスルホン、1-アミノベンゼン~~  
~~-4-β-スルファトエチルスルホン-2-カ~~  
~~ルホン酸、1-アミノベンゼン-5-β-ス~~  
~~ルファトエチルスルホン-2-カルボン酸、~~  
~~1-アミノ-2-メトキシベンゼン-4-β~~

に換ひき、常法によりジアゾ化して得たジア  
ゾニウム化合物と、一般式(V)



(式中、IAは前記の意味を有する)  
で示されるアリールアミン化合物を常法によ  
りジアゾ化して得たジアゾニウム化合物を、  
一般式(VI)



(式中、Xは前記の意味を有する)  
で示される1-アミノ-8-ヒドロキシナフ  
タリンモノまたはジスルホン酸と任意の順序  
でカップリングすることにより得られる。

本発明において使用できる一般式(II)で  
示されるアミンとしては、例えば次の化合物  
があげられる。

1-アミノベンゼン-2-、-8-または  
-4-β-スルファトエチルスルホン、1-

-スルファトエチルスルホン、1-アミノ-  
2-クロルベンゼン-4-β-スルファトエ  
チルスルホン、1-アミノ-2-メトキシベ  
ンゼン-5-β-スルファトエチルスルホン  
、2-アミノナフタリン-8-β-スルファ  
トエチルスルホン、2-アミノナフタリン-  
8-β-スルファトエチルスルホン-6-ス  
ルホン酸、1-アミノ-2、5-ジメトキシ  
ベンゼン-4-ビニルスルホン、1-アミノ  
-2-メトキシ-5-メチルベンゼン-4-β  
-スルファトエチルスルホン、1-アミノ  
-2、5-ジエトキシベンゼン-4-β-ス  
ルファトエチルスルホン、1-アミノ-2-  
ブロムベンゼン-4-β-スルファトエチル  
スルホン、1-アミノ-2-ブロムベンゼン  
-4-ビニルスルホン、1-アミノベンゼン  
-5-ビニルスルホン-2、4-ジスルホン  
酸、1-アミノベンゼン-5-β-ホスファ  
トエチルスルホン-2、4-ジスルホン酸、  
1-アミノベンゼン-5-β-クロルエチル

スルホン-2, 4-ジスルホン酸、2-アミノナフタリン-8-β-ホスファートエチルスルホン-6-スルホン酸、2-アミノナフタリン-8-β-スルホン酸、1-アミノ-2-メトキシ-5-メチルベンゼン-4-β-クロルエチルスルホン、2-アミノフェノール-4-β-スルファートエチルスルホン、1-アミノベンゼン-8-または-4-β-スルホン、1-アミノ-2-ヒドロキシベンゼン-4-β-スルファートエチルスルホン、1-アミノベンゼン-5-β-スルホン-2-スルホン酸、8-(N-メチル-β-スルファートエチルスルホニルアミノ)-1-アミノベンゼン、8-(N-エチル-β-スルファートエチルスルホニルアミノ)-1-アミノベンゼン、8-β-スルファートエチルスルホニルアミノ-1-アミノベンゼン、

1-(N-メチルまたはエチルアミノ)ベンゼン-2, 8または4-β-スルファート

ラニル酸、パラトルイジンスルホン酸、8-アミノ-6-クロロトルエン-4-スルホン、2-クロロ-パラトルイジン-5-スルホン酸、パラアニシジンオルトスルホン酸、2または8または4-クロロアニリン、1-アミノナフタリン-2, 8, 4, 5, 6または7-スルホン酸、1-アミノナフタリン-2, 4-, 2, 5-, 2, 6-, 2, 7-, 8, 5-, 8, 6-, 8, 7-, 4, 6-, 4, 7-または5, 7-ジスルホン酸、1-アミノナフタリン-2, 4, 6-, 2, 4, 7-または8, 5, 7-トリスルホン酸、2-アミノナフタリン-1, 8, 4, 5, 6, 7または8-スルホン酸、2-アミノナフタリン-1, 4-, 1, 5-, 1, 6-, 1, 7-, 8, 5-, 3, 6-, 8, 7-, 8, 8-, 4, 6-, 4, 7-, 4, 8-, 5, 7-, 5, 8-または6, 8-ジスルホン酸、2-アミノナフタリン-1, 4, 6-, 1, 4, 7-, 8, 5, 7-, 8, 5, 8-, 8, 6,

エチルスルホン、1-(N-メチルアミノ)ベンゼン-8-β-ホスファートエチルスルホン、1-(N-メチルアミノ)-4-メトキシベンゼン-8-β-スルファートエチルスルホン、1-(N-メチルアミノ)ナフタリン-4-β-スルファートエチルスルホン、2-(N-メチルアミノ)ナフタリン-8-β-スルファートエチルスルホン、1-(N-エチルアミノ)ベンゼン-8-β-ホスファートエチルスルホン、1-(N-エチルアミノ)-4-メトキシベンゼン-8-β-スルファートエチルスルホン、1-(N-エチルアミノ)ナフタリン-4-β-スルファートエチルスルホン、2-(N-エチルアミノ)ナフタリン-8-β-スルファートエチルスルホン。

一般式(V)で示されるアリールアミン化合物としては、例えば、アニリン、アニリン-2, 8または4-スルホン酸、アニリン-2, 5または8, 5-ジスルホン酸、アント

8-または4, 6, 8-トリスルホン酸があげられる。

一般式(VI)で示される1-アミノ-8-ヒドロキシナフタリンモノまたはジスルホン酸としては、例えば1-アミノ-8-ヒドロキシナフタリン-8, 4, 5または6-スルホン酸、1-アミノ-8-ヒドロキシナフタリン-8, 6-または4, 6-ジスルホン酸があげられる。

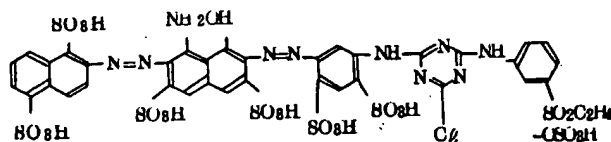
このようにして得られた本発明の染料は、従来β-スルファートエチルスルホニル基を有するアゾ系の濃青色反応染料に比して、それより低い染色温度においても、あるいはそれより高い染色温度においても温度に依存することなく、ほぼ一定の色濃度の染色物が得られる。すなわち、染色の再現性がすぐれている。また、本発明染料は耐熱性にすぐれており、特に酸化剤を含む洗たく液に対する染料のブリードが起らないこと、しかも増染堅牢度、耐光堅牢度、汗日光堅牢度等にも

すぐれている。また本発明染料は、高い吸光度を示すので、濃度の高い染色物を得ることができるのみならず、染浴中に残存する染料分もわずかであることから除染処理の面でも有利である利点を有する。また本発明染料による染色物は白色拔染でき、すぐれた白場を再生することができる。

以下に本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何等限定されるものではない。尚文中部は重畳部、部は重畳部を抜く。

#### 実施例 1

遊離酸の形で式(1)



化合物を数時間攪拌した後、苛性ソーダ溶液で中和しpH7とし、80～85℃にて塩化ナトリウムを入れて塩析しモノアゾ染料を得る。

一方、塩化シアヌル4.61部とm-フェニレンジアミンジスルホン酸6.70部を界面活性剤水溶液50部中でpH1.5～3.0に1～2時間、10～15℃に保つことにより第一縮合を行い次に1-アミノベンゼン-8-β-スルファートエチルスルホン6.95部を加え、20%炭酸ソーダ溶液でpH5～5.5に保ちながら25～80℃で一晩攪拌することにより第二縮合を行なう。

ついで水50部、炭酸酸7.1部を加えてから、85%の亜硝酸ソーダ溶液5.8部を加えてジアゾ化を行う。余剰の亜硝酸を消去したジアゾ化液を、重炭酸ソーダアルカリ性としたモノアゾ染料の懸濁液に5～10℃で注入し、1～2時間攪拌してカップリングを行なう。希硫酸でpHを5.5～6.0

( $\lambda_{\max} = 596 \text{ nm}$ 、但し水溶液中、以下同条件で測定)

で示される染料0.8部を200部の水に溶解し芒硝20部を加え、木綿10部を加えて50℃に昇温する。ついで80分経過後、炭酸ソーダ4部を加え同温度で1時間染色する。染色終了後、水洗、ソーピングを行なって塩析日光、汗日堅牢度のすぐれた濃青色の濃度の高い染色物を得た。

#### 参考例 1

〔実施例1の染料(Ⅰ)の合成例〕

2-アミノナフタリン-1,5-ジスルホン酸7.58部と水160部、氷40部と炭酸酸4.7部を加え、0～5℃にて85%の亜硝酸ソーダ溶液5.1部を注入してジアゾ化を行う。余剰の亜硝酸を消去した後、1-アミノ-8-ヒドロキシナフタリン-8,6-ジスルホン酸7.78部の中性溶液を0～10℃で約1時間を貯して注入しpH1.0～2.0でカップリングを行う。この配

とし温度を50～55℃とした後、この液に塩化ナトリウムを加えて塩析し濾過、洗浄した後60℃で乾燥する。41.0部の染料(1)を得た。

#### 実施例 2～18

実施例1において染料(1)の代わり下記(2)～(18)の染料を用いる他は同様に染色した。すぐれた堅牢度を有する濃青色の濃度の高い染色物が得られた。

下記の染料は、

A例：1-アミノ-8-ヒドロキシナフタリンモノまたはジスルホン酸(前記一般式(Ⅱ)の化合物)

B例：モノアゾ染料のジアゾ成分(前記一般式(Ⅶ)の化合物)

C例：ジスアゾ染料のジアゾ成分(前記一般式(Ⅷ)の化合物)を構成するアミン(前記一般式(Ⅱ)の化合物)

D例：2,4,6-トリハロゲノ-3-

トリアジン(前記一般式(Ⅲ)の

化合物)

E 値: ジスアゾ染料溶液の  $\lambda_{\max}$ 

によって特徴づけられる。



| $\lambda_{\max}$ | A<br>一般式(Ⅲ)                  | B<br>一般式(Ⅳ)          | C<br>一般式(Ⅴ)                 | D<br>一般式(Ⅵ) | E<br>$\lambda_{\max}$ |
|------------------|------------------------------|----------------------|-----------------------------|-------------|-----------------------|
| (8)              | 1-アミノ-8-ヒドロキシナフタリン-4,6-ジスルホン | 2-アミノナフタリン-1,5-ジスルホン | 1-アミノベンゼン-8-β-スルファートエチルスルホン | 弗化シアマル      | 596                   |
| (9)              | •                            | 2-アミノナフタリン-4,8-ジスルホン | •                           | 弗化シアマル      | 600                   |
| (10)             | •                            | 2-アミノナフタリン-1-スルホン    | •                           | •           | 595                   |
| (11)             | 1-アミノ-8-ヒドロキシナフタリン-4,6-ジスルホン | 2-アミノナフタリン-1,5-ジスルホン | •                           | •           | 582                   |
| (12)             | •                            | •                    | •                           | 弗化シアマル      | •                     |
| (13)             | •                            | 2-アミノナフタリン-4,8-ジスルホン | •                           | •           | 587                   |

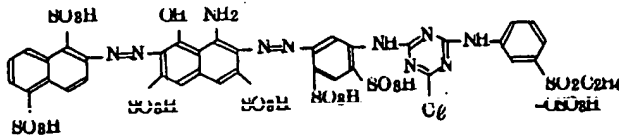
| $\lambda_{\max}$ | A<br>一般式(Ⅲ)                  | B<br>一般式(Ⅳ)             | C<br>一般式(Ⅴ)                 | D<br>一般式(Ⅵ) | E<br>$\lambda_{\max}$ |
|------------------|------------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------|-----------------------|
| (14)             | 1-アミノ-8-ヒドロキシナフタリン-4,6-ジスルホン | 2-アミノナフタリン-4,8-ジスルホン    | 1-アミノベンゼン-8-β-スルファートエチルスルホン | 弗化シアマル      | 586                   |
| (15)             | 1-アミノ-8-ヒドロキシナフタリン-4-スルホン    | •                       | •                           | •           | 588                   |
| (16)             | •                            | 2-アミノナフタリン-1,5-ジスルホン    | •                           | •           | 585                   |
| (17)             | 1-アミノ-8-ヒドロキシナフタリン-8,6-ジスルホン | 2-アミノナフタリン-8,6,8-トリスルホン | •                           | •           | 601                   |
| (18)             | •                            | 1-アミノナフタリン-5-スルホン       | •                           | •           | 580                   |

| $\lambda_{\max}$ | A<br>一般式(Ⅲ)                  | B<br>一般式(Ⅳ)          | C<br>一般式(Ⅴ)                            | D<br>一般式(Ⅵ) | E<br>$\lambda_{\max}$ |
|------------------|------------------------------|----------------------|--|-------------|-----------------------|
| (2)              | 1-アミノ-8-ヒドロキシナフタリン-4,6-ジスルホン | 2-アミノナフタリン-1,5-ジスルホン | 1-アミノベンゼン-8-β-スルファートエチルスルホン            | 弗化シアマル      | 596                   |
| (3)              | •                            | •                    | 1-アミノ-8-ヒドロキシナフタリン-4,6-ジスルホン           | •           | •                     |
| (4)              | •                            | •                    | 1-アミノ-8-ヒドロキシナフタリン-4,6-ジスルホン           | •           | •                     |
| (5)              | •                            | •                    | 1-(N-エチル-8-β-スルファートエチル)ナフタリン-1,5-ジスルホン | •           | •                     |
| (6)              | •                            | •                    | 1-(N-エチル-8-β-スルファートエチル)ナフタリン-1,5-ジスルホン | •           | •                     |
| (7)              | •                            | •                    | 8-β-スルファートエチル-1,5-ジスルホン                | •           | •                     |



## 実施例 19

遊離酸の形で式 (19)



(19)

 $(\lambda_{\max} = 618 \text{ nm})$ 

で示される染料 0.8 部を 200 部の水に溶解し芒硝 20 部を加え、木綿 10 部を加えて 50℃ に昇温する。ついで 80 分経過後、炭酸ソーダ 4 部を加え同温度で 1 時間染色する。染色終了後、水洗、ソーピングを行なって塩素耐光、汗日光堅牢度のすぐれた濃青色の濃度の高い染色物を得た。

## 参考例 2

(実施例 19 の染料 (19) の合成例)

参考例 1 における 2 種類のアゾニウム

化合物の 1-アミノ-8-ナフタリン-8,6-ジスルホン酸へのカップリング順序を逆転させること以外は同様にして合成した。

## 実施例 20 ~ 85

実施例 19 において染料 (19) の代わりに下記 (20) ~ (85) の染料を用いる他は同様に染色した。すぐれた堅牢度を有する濃青色の濃度の高い染色物を得られた。

下記の染料は下記によって特徴づけられる。

- A 欄：1-アミノ-8-ヒドロキシモノまたはジスルホン酸  
 B 欄：モノアゾ染料のアゾ成分〔前記一般式 (IV) の化合物〕を構成するアミン〔前記一般式 (II) の化合物〕  
 C 欄：2,4,6-トリハロゲノ-8-トリアジン〔前記一般式 (III) の化合物〕  
 D 欄：ジアゾ染料のアゾ成分〔前記一般式 (V) の化合物〕

B 欄：ジアゾ染料溶液の  $\lambda_{\max}$ 

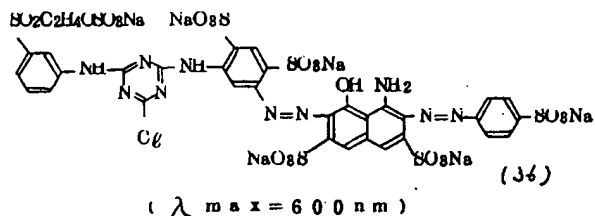
| A                             | B                               | C        | D                     | E  |
|-------------------------------|---------------------------------|----------|-----------------------|--|
| 一般式 (II)                      | 一般式 (III)                       | 一般式 (IV) | 一般式 (V)               | H <sub>2</sub> O 中 $\lambda_{\max}$ (nm) |
| 1-アミノ-8-ヒドロキシナフタリン-8,6-ジスルホン酸 | 1-アミノベンゼン-4-β-スルホエチルベンゼン        | 塩化シアマル   | 2-アミノナフタリン-1,6-ジスルホン酸 | 618                                      |
| •                             | 1-アミノ-4-メチルベンゼン-8-β-スルホエチルベンゼン  | •        | •                     | •  |
| •                             | 1-アミノ-2-メチルベンゼン-8-β-スルホエチルベンゼン  | •        | •                     | •  |
| •                             | 1-(N-メチルアミノ)ベンゼン-8-β-スルホエチルベンゼン | •        | •                     | •  |
| •                             | 1-(N-メチルアミノ)ベンゼン-4-β-スルホエチルベンゼン | •        | •                     | •  |
| •                             | 2-アミノナフタリン-1,6-ジスルホン酸           | •        | •                     | •  |

| №    | A<br>一般式 (A)                  | B<br>一般式 (B)                      | C<br>一般式 (C) | D<br>一般式 (D)          | E<br>$\lambda_{\max}$<br>(nm) |
|------|-------------------------------|-----------------------------------|--------------|-----------------------|-------------------------------|
| (26) | 1-アミノ-8-ヒドロキシナフタリン-4,6-ジスルホン酸 | 1-アミノベンゼン- $\beta$ -スルファートエチルスルホン | 塩化シアマル       | 2-アミノナフタリン-1,5-ジスルホン酸 | 618                           |
| (27) | ・                             | ・                                 | 塩化シアマル       | 2-アミノナフタリン-4,8-ジスルホン酸 | 618                           |
| (28) | ・                             | ・                                 | ・            | 2-アミノナフタリン-1-スルホン酸    | 618                           |
| (29) | 1-アミノ-8-ヒドロキシナフタリン-4,6-ジスルホン酸 | ・                                 | ・            | 2-アミノナフタリン-1,5-ジスルホン酸 | 600                           |
| (30) | ・                             | ・                                 | 塩化シアマル       | ・                     | ・                             |
| (31) | ・                             | ・                                 | ・            | 2-アミノナフタリン-4,8-ジスルホン酸 | 602                           |

| №    | A<br>一般式 (A)                  | B<br>一般式 (B)                      | C<br>一般式 (C) | D<br>一般式 (D)             | E<br>$\lambda_{\max}$<br>(nm) |
|------|-------------------------------|-----------------------------------|--------------|--------------------------|-------------------------------|
| (32) | 1-アミノ-8-ヒドロキシナフタリン-4,6-ジスルホン酸 | 1-アミノベンゼン- $\beta$ -スルファートエチルスルホン | 塩化シアマル       | 2-アミノナフタリン-4,8-ジスルホン酸    | 602                           |
| (33) | 1-アミノ-8-ヒドロキシナフタリン-4-スルホン酸    | ・                                 | ・            | ・                        | 602                           |
| (34) | 1-アミノ-8-ヒドロキシナフタリン-8,6-ジスルホン酸 | ・                                 | ・            | 2-アミノナフタリン-8,6,8-トリスルホン酸 | 607                           |
| (35) | ・                             | ・                                 | ・            | 1-アミノナフタリン-5-スルホン酸       | 602                           |

## 実施例 86

式 (86)



で示される染料 0.8 部を 200 部の水に溶解し芒硝 20 部を加え、木綿 10 部を加えて 40℃ に昇温する。ついで 80 分経過後、炭酸ソーダ 4 部を加え同温度で 1 時間染色する。染色終了後、水洗、ソーピングを行なって塩素耐光、汗日光曝率度のすぐれた濃青色の濃度の高い染色物を得た。

## 参考例 8

(実施例 86 の染料 (86) の合成例)

氷水 25 部にアニリン-4-スルホン酸 4.88 部と濃塩酸 8.7 部を加え、0～5℃

にて 85 分の重炭酸ソーダ溶液 5.1 部を注入してジアゾ化を行う。余剰の重炭酸を消去した後 1-アミノ-8-ヒドロキシナフタレン-3,6-ジスルホン酸モノナトリウム塩 7.81 部の中性溶液を 0～10℃ で約 1 時間を要して注入し pH 0.5～1.5 でカップリングを行う。この混合物を数時間攪拌した後、苛性ソーダ溶液で中和し pH 7 とし、80～85℃ にて塩化ナトリウムを入れて塩析しモノアゾ染料を得る。

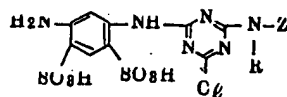
一方、塩化シアマル 4.61 部と m-フェニレンジアミンジスルホン酸 6.70 部を界面活性剤水溶液 50 部中で pH 6～7 に 1～2 時間、10～15℃ に保つことにより第一結合を行い、次に 1-アミノベンゼン-8- $\beta$ -スルファートエチルスルホン 6.95 部を加え、9 分の重炭酸ソーダ溶液で pH 5～5.5 部に保ちながら 25～30℃ で一晩攪拌することにより第二結合を行なう。

ついで水50部、濃硫酸7.1部を加えてから、85%の亜硝酸ソーダ溶液5.8部を加えてジアゾ化を行う。余剰の亜硝酸を消去したジアゾ化液を、重炭酸ソーダアルカリ性としたモノアゾ染料の懸濁液に5~10℃で注入し、1~2時間攪拌してカップリングを行なう。希硫酸でpH5.5~6.0とし温度を50~55℃とした後、この液に塩化ナトリウムを加えて塩析し濾過、洗浄した後60℃で乾燥する。87.5部の染料(86)を得た。

## 実施例87~54

実施例86において染料(86)の代わりに下記(87)~(84)の染料を用いる他は同様に染色した。すぐれた堅牢度を有する濃青色の濃度の高い染色物が得られた。

下記の染料は、アゾ成分〔前記一般式(Ⅳ)の化合物〕染料のジアゾ成分〔前記一般式(Ⅴ)の化合物〕：B欄、ジスアゾ染料のジアゾ成分



を構成するアニリン化合物〔前記一般式(Ⅳ)の化合物〕C欄、並びにジスアゾ染料溶液の $\lambda_{max}$ (D欄)により特徴づけられる。

| No.  | A                             | B                      | C  | D                    |
|------|-------------------------------|------------------------|--|----------------------|
|      | (アゾ成分)                        | 一般式(Ⅴ)                 | 一般式(Ⅳ)                                   | $\lambda_{max}$ (nm) |
| (87) | 1-アミノ-8-ヒドロキシナフタレン-8,6-ジスルホン酸 | アニリン-2-スルホン酸           | 1-アミノベンゼン-8-β-スルファートエチルスルホン              | 604                  |
| (88) | "                             | アニリン-8-スルホン酸           | "  | 598                  |
| (89) | "                             | アニリン-4-スルホン酸           | 1-アミノベンゼン-4-β-スルファートエチルスルホン              | 600                  |
| (40) | "                             | "                      | 1-アミノ-2-メトキシベンゼン-5-β-スルファートエチルスルホン       | 600                  |
| (41) | "                             | "                      | 1-アミノ-4-メトキシベンゼン-3-β-スルファートエチルスルホン       | 600                  |
| (42) | "                             | アントラニル酸                | 1-アミノ-2-メトキシ-5-メチルベンゼン-4-β-スルファートエチルスルホン | 614                  |
| (43) | "                             | 3-アミノ-6-クロトルエン-4-スルホン酸 | 1-アミノベンゼン-8-β-スルファートエチルスルホン              | 605                  |

| No.  | A                             | B                     | C                                   | D                    |
|------|-------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|----------------------|
|      | (アゾ成分)                        | 一般式(Ⅴ)                | 一般式(Ⅳ)                              | $\lambda_{max}$ (nm) |
| (44) | 1-アミノ-8-ヒドロキシナフタレン-8,6-ジスルホン酸 | 2-クロロ-4-トルイジン-5-スルホン酸 | 1-アミノベンゼン-8-β-スルファートエチルスルホン         | 608                  |
| (45) | "                             | パラトルイジン-5-スルホン酸       | "                                   | 608                  |
| (46) | "                             | 3-クロロアニリン             | "                                   | 598                  |
| (47) | "                             | 4-クロロアニリン             | "                                   | 594                  |
| (48) | "                             | "                     | 1-アミノ-2-スルホベンゼン-4-β-スルファートエチルスルホン   | 598                  |
| (49) | "                             | 3-クロロアニリン             | 1-アミノ-2-スルホベンゼン-5-β-スルファートエチルスルホン   | 598                  |
| (50) | "                             | 4-クロロアニリン             | 1-アミノ-2-カルボキシベンゼン-4-β-スルファートエチルスルホン | 594                  |

| No   | A                             | B            | C  | D                       |
|------|-------------------------------|--------------|--|-------------------------|
|      | (アゾ成分)                        | 一般式(V)       | 一般式(V)                                     | Hg $\lambda_{max}$ (nm) |
| (51) | 1-アミノ-8-ヒドロキシナフタレン-8,6-ジスルホン酸 | アニリン-4-スルホン酸 | 1-アミノ-2-クロルベンゼン-4- $\beta$ -スルファートエチルスルホン  | 600                     |
| (52) | "                             | アニリン         | 1-アミノベンゼン-8- $\beta$ -スルファートエチルスルホン        | 598                     |
| (53) | "                             | 4-クロルアニリン    | 1-アミノベンゼン-4- $\beta$ -スルファートエチルスルホン        | 594                     |
| (54) | "                             | "            | 1-アミノ-2-メトキシベンゼン-5- $\beta$ -スルファートエチルスルホン | 594                     |

57-167462  
EP15-2